

No title available.

Veröffentlichungsnr. (Sek.) FR2024463
Veröffentlichungsdatum : 1970-08-28
Erfinder :
Anmelder :: GEN ELECTRIC
Veröffentlichungsnummer : FR2024463
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19690029542 19690828
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19690029542 19690828
Klassifikationssymbol (IPC) : C23C9/00 ; F01D5/00
Klassifikationssymbol (EC) : C23C10/06
Korrespondierende

Bibliographische Daten

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank -- I2



P6094241EP1A

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) **N° de publication :**

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

2.024.463

(21) **N° d'enregistrement national.**

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

69.29542

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 28 août 1969, à 16 h 33 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 28-8-1970.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... C 23 c 9/00//F 01 d 5/00.

(71) Déposant : Société dite : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.

(54) Procédé pour déposer un revêtement métallique à partir d'une vapeur
sur la surface d'un article métallique.

(72) Invention :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis
d'Amérique le 29 novembre 1968 au nom de David Jerome Levine.*

La durée de service utile de certains articles métalliques fonctionnant à haute température dans des conditions corrosives ou oxydantes peut être prolongée par application d'un revêtement protecteur à la surface de l'article métallique. Par exemple, de 5 telles conditions peuvent s'établir dans les portions chaudes d'appareils pour la production d'énergie tels que des turbines à gaz. Fréquemment, les dimensions et la forme de conduits à parois minces tels que les injecteurs de combustion doivent être maintenues avec précision avant et après le revêtement. Dans ces conditions, une catégorie de revêtements qui a été appliquée à de 10 tels articles est généralement connue comme groupant des revêtements par diffusion métallique appliqués par un procédé pour la formation de dépôts à partir de vapeurs à haute température.

Ce type d'opération est basé sur la diffusion d'éléments 15 métalliques jusque dans la surface de l'article à protéger. Une telle opération est donc conduite à une température relativement haute, par exemple supérieure à 760°C et généralement comprise entre 870 et 1150°C. Elle est aussi mise en oeuvre dans une atmosphère non-oxydante qui peut être constituée par un gaz 20 inerte, par un gaz réducteur tel que l'hydrogène, par une atmosphère auto-engendrée, ou dans un vide.

Les méthodes connues de revêtement par diffusion métallique à haute température dépendent d'un contact intime entre une surface de l'article et la matière constitutive du revêtement 25 à partir de laquelle se dégage l'élément métallique qui doit interdiffuser avec la surface de l'article. La méthode la plus largement utilisée est celle dite de la "cémentation en paquets" consistant à plonger l'article dans un mélange pulvérisé ou particulière à partir duquel les éléments de revêtement se trouvent 30 fournis au cours de l'opération. Quand il s'agit de traiter par cette méthode des articles relativement grands, on doit utiliser de volumineux paquets de matière. Il en résulte que de plus longs cycles de chauffage sont nécessaires. En outre, la pression exercée par de tels volumineux paquets à de hautes 35 températures tend à déformer des articles à parois minces. D'autre part, en raison du contact matériel entre une surface d'article et la substance fournissant l'élément constitutif du revêtement, des problèmes se sont trouvés posés en raison de l'obturation de petits trous et cavités dans les articles à revêtir. Il s'est encore posé d'autres problèmes à propos de 40

l'enlèvement de la matière ayant servi à constituer les paquets et qui adhère à la surface revêtue après le traitement.

En résumé, la présente invention met à la disposition de la technique un procédé perfectionné pour la formation de revêtements métalliques par diffusion à partir d'une vapeur, lequel procédé ne dépend pas d'un contact matériel entre la surface d'article à revêtir et la substance fournissant l'élément constitutif du revêtement, et est particulièrement intéressant avec une surface d'un superalliage à base de l'un des éléments Fe, Ni, 10 et Co.

Il a été reconnu qu'en maintenant la surface de l'article, pendant une opération de diffusion métallique à partir d'une vapeur, en relation mutuellement espacée avec la substance fournissant la matière constitutive du revêtement, on apporte 15 ainsi une solution aux problèmes posés par l'obturation de petits trous et par le nettoyage ultérieur de la surface. On constate aussi que, d'une manière tout à fait inattendue, un revêtement ainsi formé est doté d'une meilleure résistance à l'oxydation et à la sulfuration.

20 Un alliage ternaire utilisable dans un mélange particulier à multiples composants dont on se sert pour mettre en oeuvre une opération de formation de revêtement du type par diffusion métallique comprend essentiellement, en poids, de 50 à 70% de Ti, de 20 à 48% de Al et de 0,5 à 9% de carbone combiné. Cet alliage 25 est constitué par une dispersion d'un carbure complexe Ti_2AlC dans une matrice de Ti ou Al ou de leurs alliages. A titre de composant du mélange particulier servant à mettre en oeuvre une opération de formation de revêtement du type par diffusion métallique, il est mélangé avec de 0,1 à 10% en poids, sur la base 30 du poids du mélange total, d'un activateur essentiellement constitué par un sel du type halogénure capable de réagir avec un élément métallique contenu dans l'alliage ternaire pour former un halogénure d'un tel élément dans des conditions de durée de temps et de température suffisantes dans une atmosphère non-oxydante. De tels activateurs préférés sont des chlorures et 35 fluorures d'ammonium et de métaux alcalins du Groupe I A de la Classification périodique des éléments. Il est considéré comme plus particulièrement avantageux d'utiliser de 0,1 à 2% d'un halogénure choisi parmi NaF, KF, NH_4Cl et NH_4F .

40 Les opérations de formation d'un revêtement du type par

diffusion métallique sont conduites à des températures supérieures ou au moins égales à 760°C, et avantageusement voisines d'environ 1095°C. Dans ces conditions, le mélange particulaire comprend généralement, conjointement avec l'alliage ternaire et 5 le sel du type halogénure servant d'activateur, une charge inerte telle que Al_2O_3 pulvérisé et qui constitue en poids de 10 à 80% du mélange particulaire. La charge inhibe le frittage de l'alliage ternaire pulvérisé. Par conséquent, le mélange particulaire comprend essentiellement, en poids, de 20 à 90% de l'alliage ternaire sus-spécifié, de 10 à 80% d'une charge inerte qui ne réagit pas avec les autres composants du mélange, et de 0,1 à 10% du sel du type halogénure servant d'activateur.

Au cours de l'évaluation des possibilités de la présente invention, on a utilisé, pour constituer des surfaces servant d'éprouvettes, une série de superalliages réfractaires (c'est-à-dire résistant à des températures élevées), choisis en particulier parmi ceux à base de nickel et de cobalt. Les compositions de trois tels superalliages sont indiquées dans le Tableau I suivant.

20

Tableau I

Composition en poids %, plus des impuretés fortuites

Allia-ge	Ni	C	Cr	B	Co	Mo	Ti	Al	W	Fe
1	le reste	0,1*	19	0,01	11	10	3,2	1,5		
2	-d°-	0,1	22			1,5	9		0,6	18,5
3	10,5	0,5	25,5		le reste				7,5	

* maximum

Les éprouvettes soumises aux essais sont des formes aussi bien forgées que coulées des alliages ; ce sont des panneaux plats ou des palettes, aussi bien que des articles aérodynamiquement profilés. En général, les éprouvettes mesurent environ 12 à 13 mm de largeur et de 50 à 100 mm de longueur. L'épaisseur, selon l'essai, varie d'environ 1,3 à 5 mm. Afin de comparer 30 l'effet de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention avec celui de procédés connus de formation de revêtements par diffusion à partir de vapeurs, on perce dans les éprouvettes des trous longitudinaux de 1,27 mm de diamètre. Avant la formation d'un revêtement, on prépare toutes les éprouvettes par suppression des coins à arêtes vives et par un nettoyage soigné.

Une forme de l'alliage ternaire sus-spécifié utilisée au cours de l'évaluation des possibilités de la présente invention comprend essentiellement, en poids, 61% de Ti, 34% de Al et 4% de carbone combiné. Un mélange particulaire contenant en poids 5 40% de cette poudre d'alliage ternaire et 60% d'alumine pulvérisée servant de charge, et auquel est incorporé 0,2% en poids de fluorure d'ammonium comme activateur, est utilisé comme substance servant à produire un revêtement en vue de l'évaluation des possibilités du procédé faisant l'objet de la présente invention.

10 Ni l'alumine servant de charge, ni l'halogénure servant d'activateur ne se déposent. L'halogénure servant d'activateur forme un halogénure d'un élément compris dans la portion métallique du mélange particulaire, par exemple l'aluminium. L'halogénure est ensuite thermiquement décomposé lors de son contact avec la sur-15 face de l'article. L'élément métallique de l'halogénure forme un composé intermétallique avec des éléments tels que les éléments de base (nickel ou cobalt), et l'halogénure se trouve régénéré.

Des éprouvettes à comparer lors de l'évaluation des possibilités de la présente invention sont placées dans un récipient où est établie une atmosphère non-oxydante constituée, dans le présent exemple, par de l'hydrogène. On les chauffe ensuite à une température comprise entre environ 870 et 1150°C pendant de 1 à 4 heures, par exemple à 1065°C pendant 3 à 4 heures. Les éprouvettes préparées par mise en oeuvre du procédé selon la présente invention sont suspendues dans le récipient en relation mutuellement espacées et hors d'un contact matériel avec le mélange particulaire. D'autres éprouvettes sont placées, comme dans les procédés antérieurement connus, en contact matériel avec le 30 mélange particulaire avant chauffage, par exemple en les plongeant dans ce mélange.

Après le traitement, on examine une série d'éprouvettes dans l'état tel qu'elles se trouvent après la formation du revêtement, puis on les soumet à des essais d'oxydation en les chauffant pendant 2500 heures dans de l'air à 982°C. Des résultats de mesures portant sur la couche de revêtement externe, sur la couche de diffusion et sur l'épaisseur totale du revêtement avant et après l'essai sont indiqués dans le Tableau II ci-après pour diverses éprouvettes. Quelques-unes des éprouvettes ont été 40 plongées dans le mélange particulaire (méthode A) et quelques-unes

ont été suspendues au-dessus du mélange particulaire selon le procédé faisant l'objet de la présente invention (méthode B).

Tableau II

Epaisseur du revêtement en millimètres

5	Allia-	Métho-	Tel quel	Après 2500 heures à 982°C					
				Externe	Diffu-	Total	Externe	Diffu-	Total
	ge	de *		sion					
10	1	A	0,0381	0,0356	0,0737	0,0533	0,0381	0,0914	
		B	0,0279	0,0279	0,0559	0,0279	0,0381	0,0660	
15	2	A	0,0305	0,0152	0,0457	0,0432	0,0305	0,0737	
		B	0,0305	0,0102	0,0406	0,0254	0,0178	0,0432	
20	3	A	0,0356	0,0076	0,0432	0,0432	0,0102	0,0533	
		B	0,0203	0,0051	0,0254	0,0203	0,0051	0,0254	

* A : éprouvette dans le mélange particulaire (technique antérieure)
B : éprouvette au-dessus du mélange particulaire (selon l'invention).

Il convient de noter que l'épaisseur de la couche externe du revêtement appliquée par mise en oeuvre du procédé selon la présente invention est relativement stable. Ceci montre la stabilité de l'inhibition de la diffusion par une telle couche dans chaque direction au travers de cette couche. La stabilité globale améliorée résultant de la mise en oeuvre de la méthode B (selon 25 la présente invention) est encore illustrée par le fait que l'épaisseur totale de revêtement reste généralement constante. De plus, la possibilité par la méthode B de revêtir les parois intérieures des trous longitudinaux percés dans les éprouvettes est au moins égale à celle de la méthode A.

30 Tous les problèmes que pose l'obturation des trous sont éliminés par mise en oeuvre de la méthode B (selon la présente invention). En outre, parce que les éprouvettes de la méthode B sont maintenues espacées du mélange particulaire, il ne se pose plus de problème à propos de l'enlèvement de portions du mélange 35 particulaire restant fortement adhérentes à la surface des éprouvettes, comme c'est le cas lorsque cette surface est en contact matériel avec ce mélange.

On prépare une série d'éprouvettes telles que celles décrites dans l'exemple ci-dessus, à l'exception du fait que l'on 40 commence par appliquer à la surface un revêtement préliminaire constitué à partir d'un mélange pulvérulent contenant en poids 50% de Al_2O_3 et 50% de TiO_2 . Un tel revêtement préliminaire est

constitué par une couche, épaisse de 0,254 mm, d'oxyde en particules faiblement adhérentes, non-fondues.

Un examen métallographique de telles éprouvettes après application du revêtement par diffusion révèle que les particules d'oxydes, qui sont confinées à la portion externe du revêtement, sont plus uniformément dispersées. On trouve en outre que de tels oxydes sont présents en plus fortes concentrations quand les éprouvettes sont espacées à partir du mélange particulaire comme lors de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention que lorsqu'elles sont placées en contact matériel avec ce mélange, par exemple quand elles y sont plongées. Par exemple, après un temps de traitement d'une durée donnée (typiquement, 3 heures à 1065°C), on observe un pourcentage en volume d'oxydes emprisonnés, dans le revêtement préparé par mise en œuvre du procédé selon la présente invention, de deux à trois fois plus élevé que dans le cas d'éprouvettes qui ont été plongées dans le mélange particulaire.

On prépare une série d'éprouvettes comportant le revêtement du type à oxydes emprisonnés, quelques éprouvettes étant revêtues en les maintenant hors de contact avec le mélange particulaire (méthode B selon la présente invention), et quelques autres étant revêtues en les maintenant plongées dans ce mélange (méthode A selon la technique antérieure). On place les éprouvettes dans un appareil pour essais de corrosion à chaud où on établit un cycle de chauffage à une température comprise entre environ 900 et 940°C. La chaleur est engendrée par combustion d'un mélange de gaz naturel et d'air. En même temps, on injecte vers les éprouvettes 100 parties par million d'un corrodant sulfurant aqueux contenant 9% de NaCl et 10% de Na₂SO₄. À la fin d'un laps de temps de 75 heures, on examine les éprouvettes métallographiquement.

Bien que les deux types de revêtement protègent la substance de base au cours de l'essai de 75 heures, la différence de comportement des deux types de revêtement dans de telles conditions de corrosion à chaud est frappante. Comme le montrent les photomicrographies, il n'y a que peu de signes d'une attaque par corrosion à chaud sur les éprouvettes préparées par mise en œuvre du procédé selon la présente invention (maintenues espacées du mélange particulaire). La zone de diffusion reste intacte. Au contraire, quelques zones des éprouvettes recouvertes

d'un revêtement formé par mise en oeuvre de la méthode A (éprouvettes plongées dans le mélange particulaire) ont nettement subi une attaque modérée par corrosion à chaud dans la couche externe du revêtement.

5 On effectue des essais d'oxydation pendant 2500 heures à 982°C dans l'air sur des éprouvettes identiques à celles décrites ci-dessus. Un examen métallographique révèle que, bien qu'il n'y ait pas de signe d'une attaque du revêtement, à la fois la couche externe du revêtement et la zone de diffusion ont doublé 10 d'épaisseur dans les éprouvettes préparées par la méthode A (éprouvettes plongées dans le mélange particulaire). L'épaisseur du revêtement préparé par la méthode B (selon l'invention) reste substantiellement constante. Par conséquent, le revêtement résultant de la mise en oeuvre de la présente invention est notablement plus stable et inhibe la diffusion, au travers de son épaisseur, d'éléments oxydants aussi bien que d'éléments sulfurants placés dans son voisinage, ainsi que d'éléments métalliques de base de la surface de l'article avec laquelle il est en contact.

20 Par conséquent, en maintenant une surface d'article, sur laquelle il s'agit de diffuser un revêtement métallique par mise en oeuvre d'une méthode de diffusion métallique à partir d'une vapeur, en relation mutuelle espacée avec une source des éléments métalliques de revêtement, on obtient un revêtement métallique par diffusion considérablement amélioré. Un tel revêtement est plus stable dans des conditions oxydantes et sulfurantes. De plus, une telle technique élimine le problème posé par la matière qui adhère à la surface de l'article ou qui pénètre dans des trous ou cavités de l'article ou les obstrue. En outre, la 30 mise en oeuvre de la présente invention permet d'éliminer la nécessité d'utiliser d'importants volumes de matière servant à engendrer le revêtement, et d'abréger ainsi la durée des cycles de chauffage tout en évitant la déformation d'articles plongés dans la masse de mélange particulaire, cette déformation étant 35 au moins en partie la conséquence de contraintes thermiques qui se trouvent alors développées dans l'article.

Comme il va de soi, et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application, non plus qu'à ceux des modes de réalisation de ses diverses parties, ayant été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la formation d'un dépôt de revêtement métallique à partir d'une vapeur sur une surface d'article métallique, lequel procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement : à placer la surface de l'article dans un récipient en présence d'une matière, génératrice de revêtement, comportant une portion métallique capable de former une vapeur d'au moins un élément métallique de cette portion par chauffage ; à établir dans le récipient une atmosphère non-oxydante ; puis à maintenir 10 la surface de l'article et la matière génératrice de revêtement en relation mutuellement espacées l'une de l'autre ; et, en même temps, à chauffer la surface de l'article et la matière génératrice de revêtement à une température suffisante et pendant un laps de temps d'une durée suffisante pour convertir au moins un 15 élément métallique de ladite portion en une vapeur dans ladite atmosphère non-oxydante, de façon à déposer ledit élément métallique sur la surface de l'article et à faire interdiffuser l'élément avec la surface de l'article.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 20 l'on opère sur une surface d'article métallique à base de Fe, Ni ou Co ; on utilise une matière génératrice de revêtement qui est un alliage ternaire comprenant essentiellement, en poids, de 50 à 70% de Ti, de 20 à 48% de Al et de 0,5 à 9% de carbone combiné, cet alliage étant constitué par une dispersion de carbure complexe Ti_2AlC dans une matrice de Ti, Al ou leurs alliages ; on utilise comme vapeur un halogénure ; et on chauffe la surface de l'article et la matière génératrice de revêtement à une température de 870 à 1150°C pendant 1 à 4 heures.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que 30 l'on incorpore la matière génératrice de revêtement à un mélange particulaire comprenant essentiellement, en poids, de 20 à 90% de l'alliage ternaire, de 10 à 80 % d'une charge inerte qui ne réagit pas avec d'autres composants du mélange particulaire au cours de l'utilisation de ce mélange, et de 0,1 à 10% d'un 35 chlorure ou fluorure d'ammonium ou d'un des métaux alcalins du Groupe IA de la Classification périodique des éléments.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise, comme substance constitutive de la surface de

l'article métallique, un alliage à base de nickel, et l'activateur incorporé au mélange particulaire est constitué par de

0,1 à 2,0% de NaF, KF, NH₄Cl ou NH₄F.

5. Article métallique dont la surface comporte un revêtement résultant de la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.